

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 181**

51 Int. Cl.:
C08J 3/22 (2006.01)
C08J 3/215 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06712785 .2**
96 Fecha de presentación: **01.02.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1873191**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2008**

54 Título: **Método para producir una mezcla madre de caucho-carga**

30 Prioridad:
03.02.2005 JP 2005027802

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.07.2012

73 Titular/es:
BRIDGESTONE CORPORATION
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8340, JP

72 Inventor/es:
YANAGISAWA, Kazuhiro;
MASAKI, Kouji y
SOMENO, Kazuaki

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 384 181 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir una mezcla madre de caucho-carga

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para producir una mezcla madre de caucho-carga. Más particularmente, la presente invención se refiere a un método para producir una mezcla madre de caucho-carga que proporciona una dispersión excelente de la carga y propiedades físicas excelentes del caucho.

Antecedentes

En el campo de composiciones de caucho se sabe actualmente que, para mejorar la dispersión de una carga, se puede usar un método de producir una mezcla madre húmeda.

10 Como método de producir una mezcla madre húmeda, se ha utilizado ampliamente el método que comprende mezclar un látex que contiene caucho disperso en agua y una suspensión de una carga, seguido de la obtención de un coagulado (véase la referencia de patente 1).

15 Se ha descrito un método en el que una solución de un polímero producido mediante polimerización en solución, etc. en un disolvente orgánico se mezcla con una suspensión de una carga de modo que la estructura molecular del caucho se puede seleccionar según se desee. Por ejemplo, se conoce un método para producir, en forma de partículas finas, un polvo de caucho fluido de un material compuesto de caucho/negro de carbono, que se caracteriza porque una solución de caucho que contiene un polímero producido mediante un proceso de polimerización en solución disuelto en un disolvente orgánico se introduce, agitando, en una suspensión de negro de carbono calentada a una temperatura que es aproximadamente el punto de ebullición del disolvente orgánico, el disolvente se elimina por destilación a presión atmosférica o en vacío durante la introducción, la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura que permite la vaporización del disolvente suministrando energía térmica durante la destilación, la transferencia del caucho a la suspensión acuosa de negro de carbono y la formación del material compuesto de caucho/carga se realizan en agua por eliminación de la fase orgánica por destilación y después se realiza la deshidratación y secado (véase la referencia de patente 2).

20 Sin embargo, como en este método no se tiene en cuenta la distribución del tamaño de las partículas de negro de carbono en la suspensión de negro de carbono, la propiedad de dispersión de la carga varía dependiendo del estado de coagulación y es difícil obtener un estado excelente de dispersión con estabilidad.

Referencia de patente 1: solicitud de patente japonesa sometida a información pública número 2004-99625.

Referencia de patente 2: solicitud de patente japonesa sometida a información pública número 2003-26816.

30 Descripción de la invención

La presente invención se ha desarrollado para resolver el problema antes descrito y tiene el objeto de proporcionar un método para producir una mezcla madre de carga-caucho que presenta propiedades físicas excelentes por conseguir un estado excelente de dispersión de la carga con estabilidad.

35 Como resultado de intensos estudios para conseguir el objeto antes descrito, se ha encontrado que se puede producir una mezcla madre de caucho-carga que proporciona un estado excelente de dispersión y propiedades físicas excelentes del caucho usando una suspensión dispersa en agua que tiene una distribución específica del tamaño de partículas y realizando el secado aplicando una fuerza mecánica de cizalladura en la etapa de secado. La presente invención se ha completado basándose en estos conocimientos.

40 La presente invención proporciona un método para producir una mezcla madre de caucho-carga, que comprende mezclar una solución de caucho, obtenida disolviendo un caucho basado en un dieno en un disolvente orgánico, con una suspensión obtenida dispersando previamente en agua negro de carbono, sílice y/o por lo menos una carga inorgánica representada por la siguiente fórmula general (1)



45 en la que M_1 representa por lo menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metales que son aluminio, magnesio, titanio, calcio y circonio, óxidos e hidróxidos de dichos metales, hidratos de estos compuestos y carbonatos de dichos metales, y "n", "x", "y" y "z" representan respectivamente un número entero de 1 a 5, un número entero de 0 a 10, un número entero de 2 a 5 y un número entero de 0 a 10,

solución en la que:

50 (1) (i) la distribución del tamaño de las partículas de la carga en la suspensión dispersa en agua es tal que el diámetro medio en volumen (D_{mv}) de las partículas es 25 μm o menos y el diámetro de las partículas en el 90% del volumen de todas las partículas (D_{90}) es 30 μm o menos, y

(ii) a absorción 24M4 de la carga recuperada de la suspensión dispersa en agua mediante secado conserva el 93% o más de la absorción 24M4 antes de dispersarla en agua,

(2) la suspensión dispersa en agua y la solución de caucho se mezclan agitando,

5 (3) la mezcla fluida obtenida por el mezclado se calienta a la temperatura azeotrópica o a una temperatura mayor para coagular el caucho en agua y eliminar el disolvente orgánico, y

(4) el caucho coagulado se deshidrata y después se seca aplicando una fuerza mecánica de cizalladura.

Modo más preferido para realizar la invención

10 En la presente invención, en la etapa de mezclado en la que una solución de caucho obtenida disolviendo un caucho basado en un dieno se mezcla con una suspensión obtenida dispersando una carga en agua, la distribución del tamaño de las partículas de la carga es tal que el diámetro medio en volumen de las partículas (D_{mv}) es 25 μm o menos, preferiblemente 20 μm o menos, y el diámetro de las partículas en el 90% del volumen de todas las partículas (D_{90}) es 30 μm o menos, preferiblemente 25 μm o menos, puesto que un tamaño excesivamente grande de las partículas origina una disminución de la dispersión de la carga en el caucho y existe la posibilidad de que disminuyan la propiedad de reforzamiento y la resistencia a la abrasión.

15 Cuando se aplica a la suspensión una fuerza de cizalladura en exceso para disminuir el tamaño de las partículas, se destruye la estructura de la carga y se origina una disminución de la propiedad de reforzamiento. Por lo tanto, es importante que la absorción 24M4 de la carga recuperada de la suspensión dispersa en agua mediante secado sea 93% o mayor, preferiblemente 96% o mayor que la absorción 24M4 antes de dispersarla en agua.

20 En la etapa antes descrita de mezclado, la mezcla fluida se calienta a la temperatura azeotrópica o a una temperatura mayor para que el disolvente orgánico de la solución de caucho se elimine rápidamente por destilación. En este caso, la suspensión dispersa en agua se puede calentar previamente y añadirla a la solución de caucho. Es preferible que la temperatura de calentamiento sea 100°C o menos.

25 En la etapa de secado del método para producir una mezcla madre de caucho-carga de la presente invención, es importante realizar el secado aplicando una fuerza mecánica de cizalladura para mejorar más la dispersión de la carga. Mediante este tratamiento se pueden mejorar más las propiedades físicas del caucho después de ser vulcanizado. Para el método de secado aplicando una fuerza mecánica de cizalladura, es preferible usar un mezclador continuo desde el punto de vista de la productividad en la producción industrial. Es más preferible usar una extrusora de varias hélices que tenga hélices girando en el mismo sentido o en sentidos opuestos para mejorar la dispersión de la carga.

30 En la etapa de secado aplicando una fuerza mecánica de cizalladura, es preferible que el contenido de agua en la mezcla madre antes de la etapa de secado sea 10% o más. Cuando el contenido de agua es menor que 10%, existe la posibilidad de que disminuya el grado de mejora de la dispersión de la carga en la etapa de secado.

En la presente invención, es preferible que la sílice sea una sílice seleccionada de sílice húmeda, sílice seca y sílice coloidal.

35 Es preferible seleccionar la carga inorgánica representada por la fórmula general anterior (1) del grupo que consiste en alúmina (Al_2O_3), alúmina monohidrato ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hidróxido de aluminio [$\text{Al}(\text{OH})_3$], carbonato de aluminio [$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$], hidróxido magnésico [$\text{Mg}(\text{OH})_2$], óxido magnésico (MgO), carbonato magnésico (MgCO_3), talco ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), atapulgita ($5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), blanco de titanio (TiO_2), negro de titanio (TiO_{2n-1}), óxido cálcico (CaO), hidróxido cálcico [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], óxido aluminico-magnésico ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), arcilla ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), caolín ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pirofilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), bentonita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), silicatos de aluminio (Al_2SiO_5 , $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, etc.), silicatos magnésicos (Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 , etc.), silicatos cálcicos (Ca_2SiO_4 , etc.), silicatos aluminico-cálcicos ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, etc.), silicato magnésico-cálcico (CaMgSiO_4), carbonato cálcico (CaCO_3), óxido de circonio (ZrO_2), hidróxido de circonio [$\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$], carbonato de circonio [$\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$] y aluminosilicatos cristalinos.

45 En la fórmula general anterior (1), es preferible desde el punto de vista de mejora de la propiedad de reforzamiento que M_1 represente por lo menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metal aluminio, óxido e hidróxido de aluminio, hidratos de estos compuestos y carbonato de aluminio.

50 El caucho basado en un dieno usado en la presente invención no está limitado particularmente. Se prefieren caucho de estireno-butadieno (SBR) preparado mediante polimerización en solución, caucho de butadieno (BR), caucho de butilo, caucho de butilo halogenado y cauchos formados por terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM). Cuando se desee, a la mezcla madre de caucho-carga se pueden añadir diversos aditivos, como tensioactivos, agentes de vulcanizado, antioxidantes, agentes colorantes y dispersantes, además del negro de carbono, sílice y/o la carga inorgánica anterior representada por la fórmula general (1).

La mezcla madre de caucho-carga producida por el método de la presente invención se puede procesar para formar diversas composiciones de caucho mediante etapas de mezclado en seco. A las composiciones de caucho se pueden añadir diversos productos químicos usados convencionalmente en la industria del caucho, como agentes de vulcanizado, aceleradores de la vulcanización y antioxidantes, siempre que no afecten negativamente al objeto de la presente invención.

La composición de caucho de la presente invención se usa para diversos tipos de neumáticos y diversos productos industriales de caucho, como cintas transportadoras y mangueras.

Ejemplos

A continuación se describirá más específicamente la presente invención con referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, la presente invención no está limitada a estos ejemplos.

Las mediciones en los ejemplos y ejemplos comparativos se realizaron de acuerdo con los siguientes métodos.

(1) Medición de la distribución del tamaño de partículas de una carga [diámetro medio en volumen (D_{mv}) de las partículas y diámetro de las partículas en el 90% en volumen de todas las partículas (D_{90}) en una suspensión]

Esta medición se realizó usando un analizador de tamaño de partículas mediante difracción de rayos láser (tipo MICROTRAC FRA) en un medio acuoso (índice de refracción 1,33). Como índice de refracción de las partículas, en todas las mediciones se usó el valor 1,57. Se realizó la medición inmediatamente después de preparar la dispersión para evitar reagrupamiento de la carga.

(2) Absorción 24M4

La absorción 24M4 se midió de acuerdo con el método ISO 6894.

(3) Dispersión de una carga

La dispersión de una carga se midió usando un DISPERGRADER 1000 fabricado por TECH PRO Company, Estados Unidos. Como índice se usó el valor X del método RCB.

(4) Resistencia a la rotura (ensayo de tracción)

El ensayo de tracción de una muestra de una composición de caucho vulcanizado se realizó de acuerdo con el método de la norma industrial japonesa K6251-1993 y se obtuvo la resistencia a la rotura (T_b) medida a 23°C. El resultado se expresa como índice usando el resultado del ejemplo comparativo 1 como referencia que se fija en 100 para el ejemplo 1 y para los ejemplos comparativos 1 a 3 y usando el resultado del ejemplo comparativo 4 como referencia que se fija en 100 para el ejemplo 2 y para los ejemplos comparativos 4 a 6. Cuanto mayor sea el valor, mayor es la resistencia.

(5) Resistencia a la abrasión

Usando un medidor de abrasión del tipo Lambourn, se midió la abrasión a una relación de deslizamiento de 40% a temperatura ambiente. El inverso del valor obtenido se expresa como índice usando el resultado del ejemplo comparativo 1 como referencia que se fija en 100 para el ejemplo 1 y para los ejemplos comparativos 1 a 3 y usando el resultado del ejemplo comparativo 4 como referencia que se fija en 100 para el ejemplo 2 y para los ejemplos comparativos 4 a 6. Cuanto mayor sea el valor, mayor es la resistencia a la abrasión.

Ejemplo de preparación 1: Preparación de una solución de SBR

En un reactor de vidrio de 800 ml, resistente a la presión, que se había secado y purgado con nitrógeno se inyectó una solución de butadieno en ciclohexano (16% en masa) y una solución de estireno en ciclohexano (21% en masa) en cantidades tales que la cantidad de monómero de butadieno fue 40 g y la cantidad de monómero de estireno fue 10 g. Después, se inyectó 0,24 mmol de 2,2-ditetrahidrofurilpropano. Después de añadir 0,48 mmol de n-butil-litio (BuLi), se subió la temperatura a 50°C y se dejó transcurrir la polimerización durante 1,5 horas. La conversión de la polimerización fue aproximadamente 100%. Después, se añadió al sistema de polimerización 0,5 ml de una solución de 5% en masa de 2,6-t-butil-p-cresol (BHT) en isopropanol y se completó la reacción. En la tabla 1 se indican los resultados obtenidos por el análisis del polímero obtenido.

Ejemplo de preparación 2: Preparación de una solución de BR

En un reactor de vidrio de 800 ml, resistente a la presión, que había sido secado y purgado con nitrógeno se inyectó una solución de butadieno en ciclohexano (16% en masa) en una cantidad tal que la cantidad de monómero de butadieno fue 50 g. Después, se inyectó 0,44 mmol de 2,2-ditetrahidrofurilpropano. Después de añadir 0,48 mmol de n-butil-litio (BuLi), se subió la temperatura a 50°C y se dejó transcurrir la polimerización durante 1,5 horas. La conversión de la polimerización fue aproximadamente 100%. Después, se añadió al sistema de polimerización 0,5

ml de una solución de 5% en masa de 2,6-t-butil-p-cresol (BHT) en isopropanol. En la tabla 1 se indican los resultados obtenidos por el análisis del polímero obtenido.

Tabla 1

	Ejemplo de preparación 1	Ejemplo de preparación 2
Polímero	SBR	BR
Contenido de unidades de estireno (% en masa)	20	-
Contenido de estructura de vinilo (%)	58	59
Distribución del peso molecular	1,1	1,1
Peso molecular medio ponderal	220.000	230.000

Ejemplo 1

5 Se añadió agua a sílice húmeda (nombre comercial NIPSIL VN3; fabricada por NIPPON SILICA Co. Ltd.) en una cantidad tal que se preparó una suspensión del 5%. La mezcla obtenida se trató con un molino coloidal (diámetro del rotor 50 mm) a 8.000 rpm durante 30 minutos y se obtuvo una suspensión uniforme. La suspensión obtenida de sílice tenía los siguientes valores: D_{mv} 10,6 μm ; D_{90} 21,0 μm y retención de la absorción 24M4 DBP 97%.

10 La suspensión antes obtenida se transfirió a un depósito resistente a la presión equipado con un agitador. Mientras se calentaba el depósito a 80°C con vapor de agua, se añadió agitando la solución de SBR en ciclohexano preparada en el ejemplo de preparación 1 en una cantidad tal que la relación de las cantidades en masa de SBR a sílice fue 2:1. Se realizó una destilación por vapor de agua y se obtuvo un coagulado. Después de deshidratar el coagulado por centrifugación hasta reducir el contenido de agua a aproximadamente 30%, el producto obtenido se secó mezclando en una extrusora de doble hélice (KTX30; fabricada por KOBE SEIKO Co. Ltd) funcionando a una temperatura del tambor de 110°C con lo que se obtuvo la mezcla madre A de SBR.

Ejemplo comparativo 1

20 Se transfirió agua destilada a un depósito resistente a la presión equipado con un agitador y se calentó a 80°C con vapor de agua. Agitando se añadió la solución de SBR en ciclohexano preparada en el ejemplo de preparación 1. Después de destilar con vapor de agua para obtener un coagulado, el producto se deshidrató y secó en vacío obteniéndose un caucho SBR que no contenía carga.

Ejemplo comparativo 2

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo 1 hasta la etapa de centrifugación. El producto se secó en vacío sin tratamiento bajo fuerza mecánica de cizalladura obteniéndose la mezcla madre B de SBR.

Ejemplo comparativo 3

25 Se añadió agua a sílice húmeda (nombre comercial NIPSIL VN3; fabricada por NIPPON SILICA Co. Ltd.) en una cantidad tal que se preparó una suspensión del 5%. La mezcla obtenida se trató con un mezclador homogéneo a 4.000 rpm durante 30 minutos y se obtuvo una suspensión uniforme. La suspensión obtenida de sílice tenía los siguientes valores: D_{mv} 28,2 μm ; D_{90} 67,7 μm y retención de la absorción 24M4 DBP 99%.

30 La suspensión antes obtenida se transfirió a un depósito resistente a la presión equipado con un agitador. Mientras se calentaba el depósito a 80°C con vapor de agua, se añadió agitando la solución de SBR en ciclohexano preparada en el ejemplo de preparación 1 en una cantidad tal que la relación de las cantidades en masa de SBR a sílice fue 2:1. Se realizó una destilación por vapor de agua y se obtuvo un coagulado. Después de deshidratar el coagulado por centrifugación hasta reducir el contenido de agua a aproximadamente 30%, el producto obtenido se secó mezclando en una extrusora de doble hélice (KTX39; fabricada por KOBE SEIKO Co. Ltd) funcionando a una temperatura del tambor de 110°C con lo que se obtuvo la mezcla madre C de SBR.

35 Se mezclaron cada una de las mezclas madre A, B y C de SBR y el caucho SBR preparado en el ejemplo de preparación 1, que se habían obtenido en el ejemplo 1 y en los ejemplos comparativos 1 a 3, en un mezclador Banbury de acuerdo con la formulación indicada en la tabla 2 y se vulcanizaron. Se midieron la dispersión de la carga, resistencia a la tracción y resistencia a la abrasión. Los resultados se indican en la tabla 2.

40

Tabla 2

Ejemplo	1			
Ejemplo Comparativo		1	2	3
Mezcla madre A de SBR	150			
Mezcla madre B de SBR			150	
Mezcla madre C de SBR				150
SBR preparado en el ejemplo de preparación 1		100		
Sílice (NIPSIL VN3)		50		
Silano (agente de acoplamiento) (Si69)	5	5	5	5
Ácido esteárico	2	2	2	2
Antioxidante 6C	1	1	1	1
Cera	1	1	1	1
Óxido de cinc	4	4	4	4
Acelerador de la vulcanización DPG	1	1	1	1
Acelerador de la vulcanización NS	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5
Dispersión de la carga	8,2	5,5	6,8	6,5
Resistencia a la rotura	111	100	103	99
Resistencia a la abrasión	108	100	101	102

A continuación se indican los nombres comerciales de los productos químicos orgánicos usados en la tabla 2.

Silano (agente de acoplamiento): Si 69 (fabricado por DEGUSSA Company)

Antioxidante 6C: NOCRAC 6C (fabricado por OUCHI SHINKO KAGAKU KOGYO Co. Ltd.

5 Cera: SUNNOC (fabricada por OUCHI SHINKO KAGAKU KOGYO Ltd.

Óxido de cinc: óxido de cinc número 1 (fabricado por HAKUSUI KAGAKU Co. Ltd.

Acelerador de la vulcanización DPG: NOCCELER D (fabricado por OUCHI SHINKO KAGAKU KOGYO Co. Ltd.

Acelerador de la vulcanización NS: BOCCELER NS (fabricado por OUCHI SHINKO KAGAKU KOGYO Co. Ltd.

Azufre: fabricado por KARUIZAWA SEIRENSHO Co. Ltd.

10 Como se indica en la tabla 2, la composición de caucho de la presente invención (ejemplo 1) presentaba mejor dispersión de la carga, mejor resistencia a la rotura y mejor resistencia a la abrasión que la composición de caucho preparada por mezclado en seco (ejemplo comparativo 1), la composición de caucho obtenida de la mezcla madre obtenida secando en vacío sin aplicar una fuerza mecánica de cizalladura (ejemplo comparativo 2) y la composición de caucho obtenida de la mezcla madre obtenida de una suspensión que presentaba una dispersión insuficiente (ejemplo comparativo 3).

15 Ejemplo 2

20 Se añadió agua a negro de carbono N234 (nombre comercial SIEST 7HM; fabricado por TOKAI CARBON Co. Ltd.) en una cantidad tal que se preparó una suspensión del 5%. La mezcla obtenida se trató con un molino coloidal (diámetro del rotor 50 mm) a 8.000 rpm durante 30 minutos y se obtuvo una suspensión uniforme. La suspensión obtenida de sílice tenía los siguientes valores: D_{mv} 12,5 μ m; D_{90} 24,2 μ m y retención de la absorción 24M4 DBP 97%.

25 La suspensión antes obtenida se transfirió a un depósito resistente a la presión equipado con un agitador. Mientras se calentaba el depósito a 80°C con vapor de agua, se añadió agitando la solución de BR en ciclohexano preparada en el ejemplo de preparación 2 en una cantidad tal que la relación de las cantidades en masa de BR a sílice fue 2:1. Se realizó una destilación por vapor de agua y se obtuvo un coagulado. Después de deshidratar el coagulado por centrifugación hasta reducir el contenido de agua a aproximadamente 30%, el producto obtenido se secó mezclando en una extrusora de doble hélice (KTX30; fabricada por KOBE SEIKO Co. Ltd) funcionando a una temperatura del tambor de 110°C con lo que se obtuvo la mezcla madre A de BR.

Ejemplo comparativo 4

5 Se transfirió agua destilada a un depósito resistente a la presión equipado con un agitador y se calentó a 80°C con vapor de agua. Agitando se añadió la solución de BR en ciclohexano preparada en el ejemplo de preparación 2. Después de destilar con vapor de agua para obtener un coagulado, el producto se deshidrató y secó en vacío obteniéndose un caucho BR que no contenía carga.

Ejemplo comparativo 5

Se realizó el mismo procedimiento del ejemplo 2 hasta la etapa de centrifugación. El producto se secó en vacío sin tratamiento bajo fuerza mecánica de cizalladura obteniéndose la mezcla madre B de BR.

Ejemplo comparativo 6

10 Se añadió agua a negro de carbono N234 (nombre comercial SIEST 7HM; fabricado por TOKAI CARBON Co. Ltd.) en una cantidad tal que se preparó una suspensión del 5%. La mezcla obtenida se trató con un molino coloidal (diámetro del rotor 50 mm) a 8.000 rpm durante 30 minutos y se obtuvo una suspensión uniforme. La suspensión obtenida de sílice tenía los siguientes valores: D_{mv} 35,3 μ m; D90 62,5 μ m y retención de la absorción 24M4 DBP 99%.

15 La suspensión antes obtenida se transfirió a un depósito resistente a la presión equipado con un agitador. Mientras se calentaba el depósito a 80°C con vapor de agua, se añadió agitando la solución de BR en ciclohexano preparada en el ejemplo de preparación 2 en una cantidad tal que la relación de las cantidades en masa de BR a sílice fue 2:1. Se realizó una destilación por vapor de agua y se obtuvo un coagulado. Después de deshidratar el coagulado por centrifugación hasta reducir el contenido de agua a aproximadamente 30%, el producto obtenido se secó mezclando en una extrusora de doble hélice (KTX30; fabricada por KOBE SEIKO Co. Ltd) funcionando a una temperatura del tambor de 110°C con lo que se obtuvo la mezcla madre C de BR.

20 Se mezclaron caucho natural RSS #3 y negro de carbono N234 en un mezclador Banbury en cantidades tales que la relación de las cantidades en masa de caucho natural a negro de carbono fue 2:1 y se preparó una mezcla madre seca de caucho natural compuesta de 100 partes en masa de caucho natural y 50 partes en masa de negro de carbono.

25 Se mezclaron cada una de las mezclas madre A, B y C de BR y el caucho BR preparados en el ejemplo 2 y en los ejemplos comparativos 4 a 6 con la mezcla madre seca de caucho natural en un mezclador Banbury de acuerdo con las formulaciones indicadas en la tabla 2 y se vulcanizaron. Se midieron la dispersión de la carga, resistencia a la rotura y resistencia a la abrasión de los productos vulcanizados. Los resultados se indican en la tabla 2. Los nombres de los productos químicos orgánicos e inorgánicos de la tabla 3 son los indicados en la tabla 2.

Tabla 3

Ejemplo	2			
Ejemplo Comparativo		4	5	6
Mezcla madre A de BR	60			
Mezcla madre B de BR			60	
Mezcla madre C de BR				60
Mezcla madre seca de caucho natural	90	90	90	90
BR preparado en el ejemplo de preparación 2		40		
Negro de carbono N234		20		
Ácido esteárico	2	2	2	2
Antioxidante 6C	1	1	1	1
Cera	1	1	1	1
Óxido de cinc	4	4	4	4
Acelerador de la vulcanización NS	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5
Dispersión de la carga	8,8	5,8	6,3	6,6
Resistencia a la rotura	109	100	98	99
Resistencia a la abrasión	115	100	102	102

Como se indica en la tabla 3, la composición de caucho de la presente invención (ejemplo 2) presentaba mejor dispersión de la carga, mejor resistencia a la rotura y mejor resistencia a la abrasión que la composición de caucho

preparada por mezclado en seco (ejemplo comparativo 4), la composición de caucho obtenida de la mezcla madre obtenida secando en vacío sin aplicar una fuerza mecánica de cizalladura (ejemplo comparativo 5) y la composición de caucho obtenida de la mezcla madre obtenida de una suspensión que presentaba una dispersión insuficiente (ejemplo comparativo 6).

5 Aplicabilidad industrial

10 De acuerdo con el método para producir la mezcla madre de la presente invención, se puede obtener un estado excelente de dispersión de la carga con estabilidad. Como la mezcla madre obtenida de caucho-carga proporciona las excelentes propiedades físicas del caucho vulcanizado, la mezcla madre se puede aplicar ventajosamente, como diversas composiciones de caucho, a artículos tales como cauchos de rodadura, cauchos laterales y cauchos de fricción de diversos neumáticos, como neumáticos radiales para vehículos de pasajeros, neumáticos radiales para camiones y autobuses y neumáticos radiales para vehículos fuera de la carretera, y a artículos de productos industriales de caucho, como cintas transportadoras.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una mezcla madre de caucho-carga, que comprende mezclar una solución de caucho, obtenida disolviendo un caucho basado en un dieno en un disolvente orgánico, con una suspensión obtenida previamente dispersando en agua negro de carbono, sílice y/o por lo menos una carga inorgánica representada por la siguiente fórmula general (1)



en la que M_1 representa por lo menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metales que son aluminio, magnesio, titanio, calcio y circonio, óxidos e hidróxidos de dichos metales, hidratos de estos compuestos y carbonatos de dichos metales, y "n", "x", "y" y "z" representan respectivamente un número entero de 1 a 5, un número entero de 0 a 10, un número entero de 2 a 5 y un número entero de 0 a 10,

solución en la que:

(1) (i) la distribución del tamaño de las partículas de la carga en la suspensión dispersa en agua es tal que el diámetro medio en volumen de las partículas es 25 μm o menos y el diámetro de las partículas en el 90% del volumen de todas las partículas (D_{90}) es 30 μm o menos, y

(ii) la absorción 24M4 de la carga recuperada de la suspensión dispersa en agua mediante secado conserva el 93% o más de la absorción 24M4 antes de dispersarla en agua,

(2) la suspensión dispersa en agua y la solución de caucho se mezclan agitando,

(3) la mezcla fluida obtenida por el mezclado se calienta a la temperatura azeotrópica o a una temperatura mayor para coagular el caucho en agua y eliminar el disolvente orgánico, y

(4) el caucho coagulado se deshidrata y después se seca aplicando una fuerza mecánica de cizalladura.

2. Un método para producir una mezcla madre de caucho-carga de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sílice es una sílice seleccionada de sílice húmeda, sílice seca y sílice coloidal.

3. Un método para producir una mezcla madre de caucho-carga de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la carga inorgánica representada por la fórmula general (1) es por lo menos una carga inorgánica seleccionada del grupo que consiste en alúmina (Al_2O_3), alúmina monohidrato ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), hidróxido de aluminio [$Al(OH)_3$], carbonato de aluminio [$Al_2(CO_3)_3$], hidróxido magnésico [$Mg(OH)_2$], óxido magnésico (MgO), carbonato magnésico ($MgCO_3$), talco ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), atapulgita ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$), blanco de titanio (TiO_2), negro de titanio (TiO_{2n-1}), óxido cálcico (CaO), hidróxido cálcico [$Ca(OH)_2$], óxido aluminico-magnésico ($MgO \cdot Al_2O_3$), arcilla ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), caolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), pirofilita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), bentonita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$), silicatos de aluminio (Al_2SiO_5 , $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$, etc.), silicatos magnésicos (Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$, etc.), silicatos cálcicos (Ca_2SiO_4 , etc.), silicatos aluminico-cálcicos ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$, etc.), silicato magnésico-cálcico ($CaMgSiO_4$), carbonato cálcico ($CaCO_3$), óxido de circonio (ZrO_2), hidróxido de circonio [$Zr(OH)_2 \cdot nH_2O$], carbonato de circonio [$Zr(CO_3)_2$] y aluminosilicatos cristalinos.

4. Un método para producir una mezcla madre de caucho-carga de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la fórmula general (1), M_1 representa por lo menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en metal aluminio, un óxido y un hidróxido de aluminio, hidratos de estos compuestos y carbonato de aluminio.

5. Un método para producir una mezcla madre de caucho-carga de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el secado se realiza usando un mezclador continuo.

6. Un método para producir una mezcla madre de caucho-carga de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el mezclador continuo es una extrusora de varias hélices.

7. Una mezcla madre de caucho producida por un método para producir una mezcla madre de caucho-carga de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Una composición de caucho producida usando la mezcla madre de caucho de acuerdo con la reivindicación 7.

9. Un neumático producido usando la composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 8.